

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/24828 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 3/18 Tsukasa) [JP/JP]. 福森正樹 (FUKUMORI, Masaki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07929
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 13 日 (13.09.2001) (74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-286964 2000 年 9 月 21 日 (21.09.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 阿賀 司 (AGA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION OF WATER- AND OIL-REPELLENT AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤水性分散液組成物およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is an aqueous dispersion of a water- and oil-repellent which does not contain any organic solvent and exhibits durable water- and oil-repellency and excellent storage stability. This aqueous dispersion is produced by emulsifying a monomer component comprising one or more perfluoroalkyl-containing (meth)acrylates by the use of an ionic surfactant and/or a nonionic surfactant having fewer than eight ethylene oxide units added per hydrophobic group to thereby obtain an emulsion having a mean particle diameter of 100 nm or below and an integrating sphere turbidity of 20 degrees (kaoline) or below, adding a surfactant having eight or more ethylene oxide units added per hydrophobic group or a protective colloid to the emulsion prior to polymerization, and then subjecting the resulting mixture to polymerization.

(57) 要約:

有機溶剤を含まず、耐久性のある撥水撥油性及び優れた貯蔵安定性を有する撥水撥油剤水性分散液を提供する。パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体をイオン性界面活性剤および/または疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8未満のノニオン性界面活性剤を用いて平均粒子径が100 nm以下かつ積分球濁度が20度(カオリン)以下に乳化し、重合前に疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上の界面活性剤もしくは保護コロイドを添加して重合することで撥水撥油剤水性分散液を製造する。

明 細 書

撥水撥油剤水性分散液組成物およびその製造方法

5 発明の分野

本発明は、有機溶剤を含まない撥水撥油剤水性分散液組成物に関する。

関連技術

10 パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体は撥水撥油剤として広く用いられている。パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体を得るためには、塊状重合、溶液重合、分散重合、乳化重合などの重合法が用いられる。中でも、乳化重合はパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体が直接水性エマルションとして得られるため工業的に利点を有している。しかしながら、パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートは水に極めて難溶であり、水のみを分散媒とした乳化重合では反応が進行しにくいことが知られている。そのため、乳化重合の際にモノマーの溶解性を向上させる目的で補助溶剤(ケトン系やグリコール系などの有機溶剤)を用いる方法が従来提案されてきた(USP 3062765、3403122、3068187)。

20 ところが、例えばアセトンなどの低引火性溶剤を用いると製品の可燃性の問題があり、また高引火性溶剤であっても有機溶剤の使用は加工時に大気汚染や排水汚染といった環境を悪化させるという問題があった。

25 一方、重合性化合物を非常に微細な乳化液とすれば通常の実化重合では反応が進行しにくい重合性化合物も重合が可能であり、ミニエマルション重合として知られている。パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートの重合においても各種のミニエマルション重合による補助溶剤を用いない撥水撥油剤水性分散液の製造法が提案されている。例えば、特開平4-248863号公報では、フッ素系あるいは炭化水素系アミンオキサイドを乳化剤として用いることで有機溶剤を用いずにパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートの安定な乳化液が得られ、これを重合することでパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体のエ

マルションが得られるとしている。また、特開平11-255995号公報には該モノマーをベタイン型乳化剤あるいはアミノオキサイド型乳化剤およびノニオン系乳化剤を用い、2～5.5のpH条件下で乳化重合させることを特徴とする水性エマルジョンの製造法が記載されている。また、特開平5-17538号公報および特開平6-49319号公報では、カルボキシル基含有重合性化合物とヒドロキシル基含有重合性化合物を用いることでパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートが安定に乳化され、ミニエマルジョン重合が可能であるとしている。

しかしながら、これらの提案されている方法でミニエマルジョン重合を行った場合、乳化後のエマルジョンの安定性が悪いがために重合後の貯蔵安定性が著しく悪い。例えば、特開平11-255995号公報に記載の方法で製造した重合品は貯蔵安定性が著しく悪いという問題点があり、実用化が困難である。重合後の貯蔵安定性が著しく悪い原因は、重合物の粒子径が細かくなり、あるいは粗大粒子が生成してエマルジョンの安定性を低下させるためである。ミニエマルジョン重合では重合物の粒子径が重合性化合物の乳化時の粒子径によって支配されるため、重合後の貯蔵安定性を良好にするためには乳化時に十分粒子を細かくし、かつ、粗大粒子が残らないようにする必要がある。しかしながら、従来提案されている乳化剤を用いた場合には粒子を十分細かくし、かつ粗大粒子の生成を抑えることは困難であった。また、粒子を十分に細かくする、あるいは安定性を向上させるために乳化剤を過剰に用いた場合、耐久撥水撥油性や染色堅牢度等の性能が著しく悪化し、実用上問題があった。

すなわち、従来技術においては高度な撥水撥油性を示す撥水撥油剤水性分散液において無溶剤化と優れた貯蔵安定性は両立しえなかった。

発明の概要

本発明の目的は、有機溶剤を含まず、耐久性のある撥水撥油性及び優れた貯蔵安定性を有する撥水撥油剤水性分散液を提供することにある。

本発明は、平均粒子径が100nm以下かつ積分球濁度が20度(カオリン)以下になるように重合性化合物が水中に乳化されており、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上の界面活性剤および保護コロイドから

なる群から選択される少なくとも1種の重合分散剤が重合前に重合性化合物の乳化液に添加されており、有機溶剤を含まない重合性化合物乳化液を重合して得られる共重合体を含有してなる撥水撥油剤水性分散液組成物を提供する。

さらに、本発明は、

5 (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B) 重合性化合物を乳化する際に用いる、イオン性界面活性剤および／
10 または疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8未満のノニオン性界面活性剤を必須成分とする乳化分散剤、および

(C) 重合性化合物乳化液を調製した後で重合前に添加される、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上のノニオン性界面活性剤および／または保護コロイドを必須成分とする重合分散剤
15 を含有してなる撥水撥油剤水性分散液組成物を提供する。

加えて、本発明は、重合性化合物を平均粒子径が100nm以下かつ積分球濁度が20度（カオリン）以下になるように水中に乳化し、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上の界面活性剤および保護コロイドからなる群から選択される少なくとも1種の重合分散剤を重合前に添加して、有機溶剤を
20 含まない重合性化合物乳化液を調製し、重合性化合物を重合して共重合体を形成することからなる撥水撥油剤水性分散液組成物の製造方法をも提供する。

発明の詳細な説明

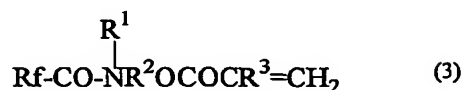
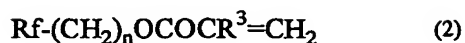
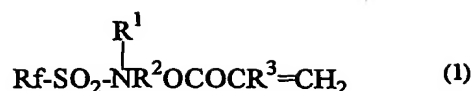
優れた貯蔵安定性を有する撥水撥油剤水性分散液を補助溶剤を用いずに重合
25 させるためには、平均粒子径が100nm以下かつ積分球濁度が20度（カオリン）以下を有するように重合性化合物を乳化した後に重合性化合物を重合する。平均粒子径が100nmより大きい場合および／または積分球濁度が20度（カオリン）より大きい場合は、重合後の撥水撥油剤水性分散液に含まれる粗大粒子が多くなるために製品沈降量が多くなる。積分球濁度は10度以下であってもよ

い。

重合性化合物を望ましい平均粒子径および積分球濁度まで乳化する方法としては、アセトン等の低沸点有機溶剤を補助溶剤に用いて乳化する方法や、実質的に有機溶剤を用いずに水のみを分散媒として乳化する方法が挙げられる。乳化時に補助溶剤を用いた場合には、重合前に脱溶剤を行うことにより、有機溶剤を含まず望ましい平均粒子径および積分球濁度を有する乳化液を得ることができる。また、補助溶剤を用いない場合でも乳化剤を適切に組み合わせることで望ましい平均粒子径および積分球濁度を得ることが可能である。なお、これらの乳化において脱溶剤後に少量の有機溶剤が残存したり、原料に含まれる少量の有機溶剤が混入する場合があるが、これらの有機溶剤はごく少量（例えば、撥水撥油剤水性分散液組成物に対して、1.0重量%以下、例えば、0.5重量%以下、特に0.2重量%以下）であるため可燃性等の問題を生じず、本発明の意義を損なうものではない。また、このような少量の有機溶剤が存在しても、重合性化合物（特に、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基含有（メタ）アクリレート）の溶解性にはほとんど影響が無く、補助溶剤を用いずに重合を行うとした本発明の特色を損なうものではない。

重合性化合物は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物、あるいはそれらと共重合可能な重合性化合物である。

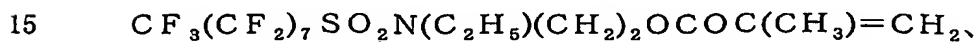
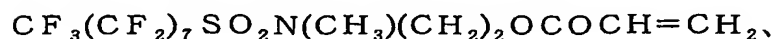
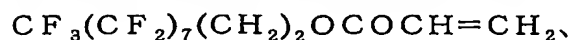
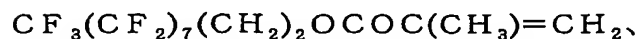
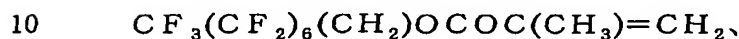
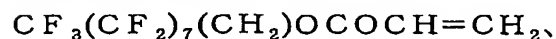
パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：

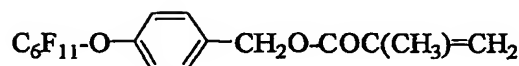
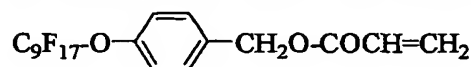
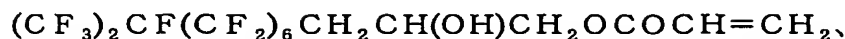


[式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリアル基、nは1～10の整数を表わす。]

で示される含フッ素（メタ）アクリレートを挙げることができる。

さらに具体的には、





を例示することができる。

5 他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

- (1)アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、
 イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、
 ラウリル、ステアリル、イソボルニル、β-ヒドロキシエチル、グリシジルエス
 テル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、(2)酢酸、プロピ
 10 / オン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、
 (3)スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、
 (4)フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデ
 ン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸アリル、カ
 プリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、(6)ビニル
 15 メチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7)N-メチ
 ルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類およ
 び(8)2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例
 示できる。

20 重合性化合物を水に乳化させる際に用いる分散剤を「乳化分散剤」と呼ぶ。乳
 化分散剤としては、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8未満
 のノニオン性界面活性剤を用いることが好ましく、さらに好ましくは疎水基1個
 当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8未満のノニオン性界面活性剤とイオ
 ン性界面活性剤の組み合わせ（重量比、例えば、1：0.01～5）を用いるこ
 とができる。

25 イオン性界面活性剤は、カチオン性界面活性剤あるいはアニオン性界面活性剤
 を単独あるいは複数組み合わせで使用することができる。

カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、エチレンオキシド付加型アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、具体的にはアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルメチルジポリオキシエチレンアンモニウムクロライド、アルキルアミン酢酸塩、
5 アルキルジメチルアミン塩酸塩が挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

10 乳化分散剤の量は重合性化合物100重量部当たり0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部であってよい。

乳化分散剤は、疎水基1個当たりのエチレンオキシド付加モル数が8未満のノニオン性界面活性剤であってよい。そのような乳化分散剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、
15 ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

重合性化合物乳化液に重合前に添加する分散剤を「重合分散剤」と呼ぶ。

平均粒子径および積分球濁度が所定の乳化物を重合することで安定な撥水撥油剤水性分散液を得ることが可能であるが、さらに安定性に優れた撥水撥油剤水性分散液を得るためには、重合中の乳化破壊を抑えるために重合前に重合分散剤
20 (すなわち、疎水基1個当たりのエチレンオキシド付加モル数が8以上の界面活性剤あるいは保護コロイド)を添加して重合することが好ましい。

エチレンオキシド付加モル数が8以上の界面活性剤は特に制限はなく、ノニオン性であっても、イオン性基(アニオン性基および/またはカチオン性基)を有していても良い。ノニオン性の界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。アニオン性基を有する界面活性剤の例は、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、エーテルスルホン酸塩であ
25

る。カチオン性基を有する界面活性剤の例は、エチレンオキサイド付加型アンモニウム塩、エチレンオキサイド付加型アルキルアミン、エチレンオキサイド付加型アルキルアミドである。

5 保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、水溶性でんぷん、水溶性セルロース誘導体などの水溶性高分子化合物が挙げられる。

重合分散剤の量は重合性化合物 100 重量部当たり 0.1～20 重量部、好ましくは 1～10 重量部であってよい。

また、重合分散剤に溶解させることで、メルカプタン等の連鎖移動剤を乳化液中に均一に分散させることもできる。

10 乳化分散剤および重合分散剤は、1つの疎水基を有するものであっても、2つ以上の疎水基を有するものであってもよい。

乳化分散剤および重合分散剤において、1分子に含まれる付加エチレンオキサ
イドの合計モル数を、1分子に含まれる疎水基の個数で割った値が8未満である
かあるいは8以上である。例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキ
シエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル等のように、
15 分子内に複数の疎水基を有するノニオン性界面活性剤を乳化分散剤として用いる
場合に、エチレンオキサイドモル数を疎水基の個数で割った値が8未満である必
要がある。

具体的には、乳化時には微細かつ安定な乳化液を得るためだけに最適な界面活
20 性剤を用い重合時には安定な重合液を得るのに最適な界面活性剤あるいは保護コ
ロイドを加えることで、すなわち乳化時と重合前に用いる乳化剤を完全に分ける
ことで、無溶剤下でも微細で極めて安定な乳化液をつくることができ、重合後の
貯蔵安定性に優れた撥水撥油剤水性分散液をつくることに成功した。

また、共重合可能な重合性化合物の中で、揮発性の高い重合性化合物はその他
25 の重合性化合物とともに乳化することが困難である。また、水溶性の高い重合性
化合物は大量に存在することにより乳化剤のHLBを変化させて乳化を阻害する
場合がある。これらの重合性化合物は、その他の重合性化合物を望ましい平均粒
子径および積分球濁度に乳化した後、重合前に添加することでパーフルオロアル
キル基またはパーフルオロアルケニル基含有(メタ)アクリレートとの共重合が可

能である。

本製造方法は実用化という面においても非常に有用な方法である。

5 本発明の分散液で処理される被処理物は、特に限定されないが、繊維製品、ガラス、紙、木材、皮革、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチックなどであり、特に繊維、糸または布の形態である繊維製品であることが好ましい。

10 本発明の分散液を被処理物に適用するには、塗布、浸漬、吹きつけ、パッディング、ロール被覆あるいはこれらの方法の組み合わせによるのが望ましい。被処理物をこの浴でパッドし、次に普通絞りロールで過剰の液を除いて乾燥吸収(被処理物上の乾燥重合体の重量)が被処理物の約0.01～1重量%となるようにする。次いで処理された被処理物を100～200℃に加熱するのがよい。

発明の好ましい形態

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

15 特性は、次のようにして測定した。

乳化性

20 乳化性を、平均粒子径および積分球濁度により評価した。平均粒子径はレーザー粒径解析システム LPA-3000を使用して動的光散乱法により測定した。積分球濁度はPOIC積分球式濁度計 SEP-PT-706D型を使用して、JIS K-0101積分球式光電光度方式により測定した。

○： 平均粒子径100nm以下かつ積分球濁度20度（カオリン）以下

△： 平均粒子径100nm以下あるいは積分球濁度20度（カオリン）以下のいずれか一方のみを満たす

×： 平均粒子径101nm以上かつ積分球濁度21度（カオリン）以上

25 Coag.(コアギュレート)量

撥水撥油剤水性分散液組成物を400メッシュSUS金網でろ過したとき、金網上の残存物の乾燥重量が組成物全体に占める割合を求めた。

○： 残存物の乾燥重量が撥水撥油剤水性分散液組成物の100ppm以下

△： 残存物の乾燥重量が撥水撥油剤水性分散液組成物の101ppm以上で

500 p p m以下

×： 残存物の乾燥重量が撥水撥油剤水性分散液組成物の501ppm以上
撥水撥油性

- 5 重合体分散液を固形分濃度が0.08重量%になるよう水で希釈して処理液を調製する。ポリエステル布を処理液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピッキングアップ65%とし、100℃で2分間乾燥し、160℃で1分間熱処理した後に、処理布の撥水撥油性を評価する。

撥水性はJ I S - L - 1 0 9 2のスプレー法による撥水性No. (下記表1参照)をもって表す。

- 10 撥油性はA A T C C - T M 1 1 8によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、2箇所数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

表 1

	<u>撥水性No.</u>	<u>状 態</u>
15	5	表面に付着湿潤のないもの
	4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
	3	表面に部分的湿潤を示すもの
	2	表面に湿潤を示すもの
	1	表面全体に湿潤を示すもの

表 2

	撥油性	試験溶液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
	8	n-ヘプタン	20.0
	7	n-オクタン	21.8
5	6	n-デカン	23.5
	5	n-ドデカン	25.0
	4	n-テトラデカン	26.7
	3	n-ヘキサデカン	27.3
	2	n-ヘキサデカン35/	29.6
10		ヌジオール65混合溶液	
	1	ヌジオール	31.2
	0	1に及ばないもの	—

機械的安定性

- 15 水性分散液を水道水で固形分濃度0.2重量%に希釈し、これをホモミキサーで3,000rpm×10分攪拌し、発生したスカムを黒の綿布に濾過した。

○： スカムが全くない

△： スカムが少しある

×： スカムが多い

20 化学的安定性

水性分散液を水道水で固形分濃度0.6重量%に希釈し、そこへナイロン用F I X剤0.03重量%を添加し、よくかき混ぜて凝集物の発生を観察した。

○： 凝集物の発生が全くない

△： 凝集物がわずかに発生する

25 ×： 凝集物が多量に発生する

貯蔵安定性

水性分散液（固形分30重量%）を、40℃で1ヶ月保存し、沈降の発生を観察する。

○： 全く沈降なし

△： わずかに沈降あり

×： 多く沈降あり

実施例 1

- 5 1 Lオートクレーブに $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ ($n=6,8,10,12,14$; 平均
8)100g、ステアリルアクリレート7g、N-メチロールアクリルアミド3g、純水
400g、酢酸0.6g、 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$ 6gを入れ、攪拌下に80℃で20分間、
超音波で乳化分散させた。乳化後、 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{21}H$ 7gに予備分散させてお
いたn-ドデシルメルカプタン1gを添加した。次に、塩化ビニル30gを圧入充填
10 した。アゾビスイソブチルアミジン-2塩酸塩0.8gを添加し、5時間反応させ、
撥水撥油剤水性分散液を調製した。撥水撥油剤水性分散液について、乳化性、C
o a g. 量、撥水撥油性、機械的安定性、化学的安定性および貯蔵安定性を評価
した。結果を表Bに示す。

実施例 2～11

- 15 表Aに示すように、実施例1における乳化用界面活性剤あるいは重合前添加用
界面活性剤もしくは保護コロイドの各々の種類だけを変更し、乳化分散剤および
重合分散剤のそれぞれの添加量は同じままとする以外は、実施例1と同様の手順
を繰り返した。結果を表Bに示す。

比較例 1～7

- 20 表Aに示すように、実施例1における乳化用界面活性剤あるいは重合前添加用
界面活性剤もしくは保護コロイドの各々の種類だけを変更し、乳化分散剤および
重合分散剤のそれぞれの添加量は同じままとする以外は、実施例1と同様の手順
を繰り返した。結果を表Bに示す。

表A

	乳化用界面活性剤	重合前添加用界面活性剤もしくは保護コロイド
実施例 1	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{21}H$
実施例 2	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	E015mol付加ヤシアルキルアンモニウムクロライド
実施例 3	DSDMACI/ STMACI	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}H$
実施例 4	SDOSS	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}H$
実施例 5	S L S	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_2H$ $C_nH_{2n+1}O(C_3H_6O)_6(C_2H_4O)_{20}H$
実施例 6	DSDMACI	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$ ポリビニルアルコール
実施例 7	DSDMACI	$sec-C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_3H$ $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{21}H$
実施例 8	DSDMACI	$sec-C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6H$ E015mol付加ヤシアルキルアンモニウムクロライド
実施例 9	DSDMACI/ STMACI	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6H$ ソルビタンモノパルミテートE020mol
実施例 10	DSDMACI/ STMACI	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_3H$ $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{20}H$
実施例 11	DSDMACI/ STMACI	ソルビタンモノカプリレート $C_nH_{2n+1}O(C_3H_6O)_6(C_2H_4O)_{20}H$
比較例 1	DSDMACI/ STMACI	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{10}H$ $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{20}H$
比較例 2	DSDMACI	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{20}H$ 無し
比較例 3	DSDMACI/ STMACI	メチルセルロース 無し
比較例 4	DSDMACI	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_2H$ 無し
比較例 5	DSDMACI/ STMACI	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_3H$ 無し
比較例 6	SLS	$sec-C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_3H$ 無し
比較例 7	DSDMACI	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$ $sec-C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6H$

注) $n=12\sim14$

DSDMACI: ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド

STMACI: ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド

SDOSS: ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

SLS: ラウリル硫酸ナトリウム

表 B

	乳化 性	Coag. 量	撥水撥油性						機械 的安 定性	化学 的安 定性	貯藏 安定 性
			初期		耐久性						
			HL-0		HL-3		DC-3				
			撥水 性	撥油 性	撥水 性	撥油 性	撥水 性	撥油 性			
実施例 1	○	○	5	7	4	5	4	3	○	○	○
実施例 2	○	○	5	7	5	5	4	4	○	○	○
実施例 3	○	○	5	6	5	4	4	4	○	○	○
実施例 4	○	○	4	5	3	4	3	3	○	○	○
実施例 5	○	○	4	5	3	4	3	3	○	○	○
実施例 6	○	○	5	6	5	5	4	4	○	○	○
実施例 7	○	○	5	7	5	5	4	3	○	○	○
実施例 8	○	○	5	7	4	6	4	4	○	○	○
実施例 9	○	○	5	7	4	6	4	5	○	○	○
実施例 10	○	○	5	7	5	6	5	4	○	○	○
実施例 11	○	○	5	6	4	5	4	4	○	○	○
比較例 1	△	○	4	5	3	2	3	2	○	○	△
比較例 2	×	△	4	5	3	2	3	2	△	△	△
比較例 3	×	△	4	6	2	2	2	1	×	△	△
比較例 4	○	×	5	6	3	3	3	3	×	×	×
比較例 5	○	×	5	7	4	4	4	3	×	×	×
比較例 6	○	×	4	5	2	2	2	1	×	○	×
比較例 7	○	×	5	6	4	4	4	2	△	×	×

発明の効果

本発明によれば、有機溶剤を含まず、耐久性のある撥水撥油性及び優れた貯蔵安定性を有する撥水撥油剤水性分散液が得られる。

5

請 求 の 範 囲

1. 平均粒子径が100nm以下かつ積分球濁度が20度（カオリン）以下になるように重合性化合物が水中に乳化されており、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上の界面活性剤および保護コロイドからなる群から選択される少なくとも1種の重合分散剤が重合前に重合性化合物の乳化液に添加されており、有機溶剤を含まない重合性化合物乳化液を重合して得られる共重合体を含む撥水撥油剤水性分散液組成物。
2. 重合性化合物を平均粒子径が100nm以下かつ積分球濁度が20度（カオリン）以下に乳化するために乳化分散剤を用い、該乳化分散剤がイオン性界面活性剤および／または疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8未満のノニオン性界面活性剤である請求項1に記載の撥水撥油剤水性分散液組成物。
3. (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、
(B) 重合性化合物を乳化する際に用いる、イオン性界面活性剤および／または疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8未満のノニオン性界面活性剤を必須成分とする乳化分散剤、および
(C) 重合性化合物乳化液を調製した後で重合前に添加される、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上のノニオン性界面活性剤および／または保護コロイドを必須成分とする重合分散剤を含む撥水撥油剤水性分散液組成物。
4. 水溶性の重合性化合物あるいは揮発性の重合性化合物を乳化後でかつ重合前に添加する請求項1～3のいずれかに記載の撥水撥油剤水性分散液組成物。
5. 重合性化合物を平均粒子径が100nm以下かつ積分球濁度が20度（カオリン）以下になるように水中に乳化し、疎水基1個当たりのエチレンオキサイド付加モル数が8以上の界面活性剤および保護コロイドからなる群から選択

される少なくとも1種の重合分散剤を重合前に添加して、有機溶剤を含まない重合性化合物乳化液を調製し、重合性化合物を重合して共重合体を形成することからなる撥水撥油剤水性分散液組成物の製造方法。

- 5 6. 請求項1～4のいずれかに記載の組成物で被処理物进行处理して得られた処理物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-33043 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 February, 1994 (08.02.94), working examples 3 to 4 (Family: none)	1-6
A	JP 4-272986 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 September, 1992 (29.09.92), production example 1 (Family: none)	1-6
A	JP 8-199111 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), working examples 1 to 4 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October, 2001 (22.10.01)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2001 (30.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/07929	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C09K3/18			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C09K3/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 6-33043 A (旭硝子株式会社) 8. 2月. 1994 (08. 02. 94) 実施例3~4 (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 4-272986 A (旭硝子株式会社) 29. 9月. 1992 (29. 09. 92) 製造例1 (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 8-199111 (旭硝子株式会社) 6. 8月. 1996 (06. 08. 96) 実施例1~4 (ファミリーなし)	1-6	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22. 10. 01		国際調査報告の発送日 30.10.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JPT) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 木村 敏康 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)